

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |   |   |
|--|---|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b><br><b>C11D 17/00, 1/72, 3/20, 17/04</b>   | <b>A1</b>   | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/39268</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Juli 2000 (06.07.00) |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09890<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. Dezember 1999 (14.12.99)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 59 799.1 23. Dezember 1998 (23.12.98) DE<br><b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40589 Düsseldorf (DE).<br><b>(72) Erfinder:</b> MÖLLER, Thomas; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE). SOLDANSKI, Heinz-Dieter; Neckarstrasse 64, D-45219 Essen (DE). KÜCH, Stefanie; Eisenhüttenstrasse 43, D-40882 Ratingen (DE). NOGLICH, Jürgen; Henri-Dunant-Strasse 5, D-40474 Düsseldorf (DE).   | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i><br><i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |   |
| <b>(54) Title:</b> MULTI-PHASE CLEANING AGENT POLYALKOXYLATED ALCOHOLS WITH END GROUP TERMINATIONS<br><b>(54) Bezeichnung:</b> MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL MIT ENDGRUPPENVERSCHLOSSENEM POLYALKOXYLIERTEM ALKOHOL<br><br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to polyalkoxylated alcohols of formula (I), <math>R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_p[CH_2CH(R^2)O]_qR^3</math> with end group terminations, wherein <math>R^1</math> is a linear, aliphatic hydrocarbon with 1 to approximately 22 carbon atoms or a mixture of various such residues, <math>R^2</math> is a hydrogen atom or a lower alkyl residue with 1 to 6 carbon atoms, <math>R^3</math> is a linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic, optionally aryl-substituted, acyclic or cyclic, hydrocarbon residue with 1 to approximately 78 carbon atoms and optionally one or more hydroxy groups and/or ether groups <math>-O-</math> or a mixture of various such residues, <math>p</math> is a number from 0 to approximately 15 and <math>q</math> is a number from 0 to approximately 50 and the sum of <math>p</math> and <math>q</math> is at least 1. Said alcohols may be present (i) in a liquid multi-phase cleaning agent with at least two continuous phases which contains at least one aqueous phase I and a non-aqueous liquid phase II which is immiscible with said aqueous phase and which can be temporarily converted to an emulsion by shaking. Said alcohols may further be contained (ii) in a cleaning agent for hard surfaces for reducing the effects of rain and/or fogging. They may also be used (iii) in a method of reducing the effects of rain and/or fogging on a hard surface which has been treated with a liquid cleaning agent. To this end, the surface is treated with a liquid cleaning agent which contains at least one alkoxylated dihydroxy aromatic compound of formula (I) in a concentrated or diluted form. The alcohols according to the invention are further used in (iv) a method of cleaning hard surfaces, especially glass. According to said method, the cleaning agent according to (i) is temporarily converted to an emulsion by shaking, is applied, especially by spraying, on the surface to be cleaned in an amount of 1.5 to 10 g per <math>m^2</math> and the surface is cleaned, if necessary, by wiping it with an absorbent soft object.</p> |   |   |

## (57) Zusammenfassung

Endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohole der Formel (I),  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_p[CH_2CH(R^2)O]_qR^3$ , in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, ggf. arylsubstituierten, acyclischen oder cyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 78 Kohlenstoffatomen und optional ein oder mehreren Hydroxygruppen und/oder Ethergruppen  $-O-$  oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste, p eine Zahl von 0 bis etwa 15 und q eine Zahl von 0 bis etwa 50 repräsentiert und die Summe von p und q mindestens 1 ist, können (i) in einem flüssigen mehrphasigen Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine wäßrige Phase I sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, enthalten sein, (ii) in einem Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts verwendet werden und (iii) in einem Verfahren zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts auf einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche eingesetzt werden, wobei die Oberfläche mit einem mindestens einen alkoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel (I) enthaltenden flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelt wird, sowie (iv) in einem Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, bei dem ein Reinigungsmittel gemäß (i) durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m<sup>2</sup> auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |

**"Mehrphasiges Reinigungsmittel mit  
endgruppenverschlossenem polyalkoxyliertem Alkohol"**

---

Die Erfindung betrifft mehrphasige flüssige Reinigungsmittel mit endgruppenverschlossenem polyalkoxyliertem Alkohol, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen, und zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, einsetzbar sind, sowie ein Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen.

5 Bei den heute üblichen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen in Form einer stabilen Lösung oder Dispersion, die als wesentliche Wirkstoffe oberflächenaktive Substanzen, organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls Komplexbildner für die Härtebestandteile des Wassers, Abrasivstoffe und reinigend wirkende Alkalien enthalten. Reinigungsmittel, die vor allem für die Reinigung  
10 von Glas- und Keramikoberflächen bestimmt sind, werden häufig als Lösungen der Wirkstoffe in einem Gemisch aus Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, in erster Linie niedere Alkohole und Glykolether, formuliert. Beispiele derartiger Mittel finden sich in der deutschen Offenlegungsschrift **22 20 540**, den US-Patentschriften **3 839 234** und **3 882 038** sowie in den europäischen Patentanmeldungen  
15 **344 847** und **393 772**.

Bei der Anwendung der Reinigungsmittel stellt sich neben der Forderung nach hoher Reinigungsleistung auch die Forderung nach möglichst einfacher und bequemer Anwendung der Mittel. Meist wird erwartet, daß die Mittel bereits bei einmaligem Auftrag ohne weitere Maßnahmen die gewünschte Wirkung liefern. Hier stellt sich vor allem bei An-  
20 wendung auf glatten Oberflächen, insbesondere solchen, die wie Glas oder Keramik spiegelnd reflektieren können, Schwierigkeiten dadurch ein, daß Mittel, die gut reinigen, meist nicht streifenfrei aufrocknen, während solche Mittel, die im wesentlichen ohne sichtbare Rückstände aufrocknen, nur eine begrenzte Reinigungswirkung aufweisen.

Um bei annehmbaren Rückstandsverhalten eine hinreichende Reinigungswirkung, insbesondere gegenüber fettigen Anschmutzungen zu erreichen, ist es notwendig, den Reinigungsmitteln neben organischen Lösungsmitteln auch größere Mengen an mehr oder weniger flüchtigen Alkalien zuzusetzen. Hier haben insbesondere Ammoniak und Alkanolamine Anwendung gefunden. Höhere Konzentrationen an Ammoniak bzw. Amin bewirken allerdings neben einer merklichen Geruchsbelastung eine entsprechende Erhöhung des pH-Wertes in der Reinigungsmittellösung mit der Folge, daß empfindlichere Oberflächen, wie beispielsweise Lackflächen, von diesen Reinigungsmitteln deutlich angegriffen werden.

Bei glatten Oberflächen, insbesondere solchen, die wie Glas oder Keramik spiegelnd reflektieren können, treten darüber hinaus zwei spezielle Probleme auf, die in der Regel nicht unmittelbar nach dem Reinigungsvorgang zu Tage treten, sondern meist erst zu einem späteren Zeitpunkt. Es ist dies zum einen das wohlbekannte, aber störende Phänomen der Kondensation von Wasser auf die vorgenannten Oberflächen, beispielsweise im Badezimmer während und nach dem Duschen oder Baden, das im folgenden als *Beschlageffekt* bezeichnet wird. Zum anderen ist es das ebenso bekannte wie unerfreuliche – wenn auch langfristig unvermeidbare – Ereignis, daß nach dem Reinigen einer der Witterung ausgesetzten reflektierenden Oberfläche wie Fensterglas ein Regenschauer mit den im Anschluß zurückbleibenden Regenflecken das Reinigungsergebnis zunichte macht, was nachfolgend als *Regeneffekt* bezeichnet wird.

Es bestand daher nach wie vor Bedarf an Reinigungsmitteln, die bei hoher Reinigungsleistung die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Die deutsche Offenlegungsschrift **39 10 170** beschreibt als Mundwasser dienende Zusammensetzungen zur Bakteriendesorption von festen Oberflächen und lebenden Geweben, die in Form einer 2-Phasen-Zubereitung vorliegen und beim Schütteln eine temporäre Öl-in-Wasser-Emulsion von begrenzter Lebensdauer bilden, wobei die wäßrige Phase etwa 50 bis 97 Gew.-% und die mit Wasser nicht mischbare Ölphase etwa 3 bis 50 Gew.-% umfaßt. Erfindungswesentlich ist ein Gehalt von etwa 0,003 bis 2 Gew.-% eines amphiphilen kationischen Mittels, beispielsweise eines kationischen Tensids, in einer Menge, die die Bildung der Öl-in-Wasser-Emulsion ermöglicht, wobei diese Emulsion etwa 10 Sekunden bis 30 Minuten nach ihrer Bildung zusammenbricht und sich auf-

trennt. Anionische Tenside beeinträchtigen die antibakterielle Wirkung. Andere Tenside sind nicht erwähnt.

Die europäische Patentanmeldung **0 195 336** beschreibt in zwei Ausführungsformen (1) und (2) durch Schütteln emulgierbare Pflegemittel für empfindliche Oberflächen, insbesondere (1) Kunststoffoberflächen oder (2) Compact-Disc-Platten, die neben einer wäßrigen Phase noch eine organische Phase enthalten, die aus dem Chlorfluorkohlenstoff (CFK) 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan besteht. Weiter sind die Mittel frei von Wachs und enthalten in der wäßrigen Phase (1) mindestens ein Tensid sowie ein wasserlösliches flüssiges Silikonöl bzw. (2) das Triethanolamin-Salz eines C<sub>10-12</sub>-Alkylschwefelsäurehalbesters. Über die Stabilität der durch Schütteln generierbaren Emulsion wird keine Aussage gemacht. Zur Gewährleistung der Emulgierbarkeit liegt der Tensidgehalt üblicherweise bei 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bei Bedarf jedoch auch über 10 Gew.-%, wobei Aniontenside, insbesondere solche mit einer Sulfat- oder Sulfonatgruppe, bevorzugt sind. Aufgrund ihrer umweltschädlichen Eigenschaften, insbesondere im Zusammenhang mit dem Ozon-Loch, sollte jedoch der Einsatz von CFK reduziert oder besser noch vermieden werden.

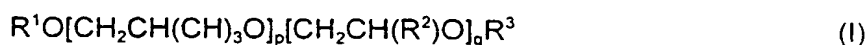
Aus den deutschen Offenlegungsschriften **195 01 184**, **'187** und **'188** (*Henkel KGaA*) sind Haarbehandlungsmittel in Form eines 2-Phasen-Systems bekannt, die eine Ölphase und eine Wasserphase aufweisen, wobei die Ölphase bevorzugt auf Silikonöl basiert, und durch mechanische Einwirkung kurzzeitig mischbar sind.

Aus der **WO 96/04358 A1** (*Procter & Gamble*) sind Reinigungsmittel bekannt, die Glas reinigen können, ohne in einem störenden Ausmaß Flecken und/oder Filme zu hinterlassen, und eine wirksame Menge eines substantiven Polymers mit hydrophilen Gruppen enthalten, das das Glas mit einer lang anhaltenden höheren Hydrophilie versieht, so daß wenigstens bei den nächsten drei erneuten Benetzungen, beispielsweise durch Regen, das Wasser flächig abläuft und nach dem Trocknen weniger Flecken zurückbleiben. Substantive Polymere sind insbesondere Polycarboxylate wie Poly(vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), aber auch Poly(styrolsulfonat), kationische Zucker- und Stärkederivate sowie aus Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaute Blockcopolymere, wobei gerade letztere Polyether weniger Substantivität besitzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, leistungsstarke, lagerstabile und leicht handhabbare Mittel für die Reinigung harter Oberflächen bereitzustellen, die getrennte

Phasen zeigen, sich zur Anwendung emulgieren lassen, während der Anwendung homogen bleiben und anschließend erneut getrennte Phasen ausbilden sowie nach der Applikation auf die harte Oberfläche dem Regen- bzw. Beschlageffekt entgegenwirken, d.h. einen *Antiregeneffekt* bzw. *Antibeschlageffekt* bewirken.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein flüssiges mehrphasiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine wäßrige Phase I sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das mindestens einen endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der
- 10 Formel I,



in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

$R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

15

$R^3$  einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, ggf. arylsubstituierten, acyclischen oder cyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 78 Kohlenstoffatomen und optional ein oder mehreren Hydroxygruppen und/oder Ethergruppen  $-O-$  oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

20

p eine Zahl von 0 bis etwa 15 und

q eine Zahl von 0 bis etwa 50

repräsentiert und die Summe von p und q mindestens 1 ist, enthält.

*Nicht mischbare, nicht wäßrige Phase* bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung

25 *nicht auf Wasser als Lösungsmittel basierende Phase*, wobei in der nicht wäßrigen Phase II geringe Mengen, bezogen auf Phase II, an Wasser von bis zu 10 Gew.-%, üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-%, durchaus gelöst enthalten sein können.

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer kontinuierlichen wäßrigen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer kontinuierlichen nicht

30 wäßrigen flüssigen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer

anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die kontinuierliche wäßrige Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der kontinuierlichen nicht wäßrigen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und  
5 weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

Gegenstand der Erfindung ist in einer zweiten Ausführungsform die Verwendung von mindestens einem endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I in einem mehrphasigen Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts.

10 Gegenstand der Erfindung in einer dritten Ausführungsform ist ein Verfahren zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts auf einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche, wobei die Oberfläche mit einem mindestens einen endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I enthaltenden mehrphasigen flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form  
15 behandelt wird.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, bei dem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m<sup>2</sup> auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.  
20

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß durch die erfindungsgemäßen endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohole gleichzeitig ein Antiregen- und ein Antibeschlageffekt bewirkt wird.

25 Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel neben ihrer hohen Reinigungsleistung durch eine insgesamt hohe Lagerstabilität aus. So sind die einzelnen Phasen im Mittel über lange Zeit stabil, ohne daß sich beispielsweise Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln reversibel. Zudem läßt die physikalische Form der erfindungsgemäßen Mittel das Problem der  
30 Stabilisierung eines als Emulsion formulierten Mittels per se außen vor. Die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen kann zusätzlich die chemische Stabilität des Mit-

tels fördern. Weiter weisen die erfindungsgemäßen Mittel ein ausgezeichnetes Rückstandsverhalten auf. Schmierige Rückstände werden weitgehend vermieden, so daß der Glanz der Oberflächen erhalten bleibt, ohne daß ein Nachspülen notwendig wäre.

Der Gehalt an mindestens einem endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I in dem erfindungsgemäßen Mittel beträgt üblicherweise 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-%.

Beispielhafte erfindungsgemäße endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohole sind solche der Formel I, in der (a)  $R^1 = C_{12-18}$ - oder  $C_{12/14}$ -Fettalkylrest,  $R^2 = H$ ,  $R^3 =$  Butylrest,  $p = 0$ ,  $q = 10$ , (b)  $R^1 = C_{12-18}$ -Fettalkylrest,  $R^2 = H$ ,  $R^3 =$  Butylrest,  $p = 0$ ,  $q = 5$ , (c)  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = C_{12/14}$ -Fettalkylrest,  $p = 3$ ,  $q = 5$  oder (d)  $R^1 = C_8$ -Fettalkylrest,  $R^2 = H$ ,  $R^3 =$  Butylrest,  $p = 0$ ,  $q = 5$ .

Bevorzugte endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohole sind solche der Formel I, bei denen  $p$  und  $q$  beide mindestens 1 betragen und/oder der Rest  $R^2$  ein Wasserstoffatom ist und/oder der Rest  $R^3$  mindestens eine Hydroxygruppe, insbesondere in  $\alpha$ -Position, d.h.  $R^3$  eine Gruppe  $-CH_2CH(OH)-R$  darstellt, enthält. Endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohole der Formel I, bei denen der Rest  $R^3$  eine Gruppe  $-CH_2CH(OH)-R$  darstellt, sind beispielsweise aus **DE 37 23 323 A1 (Henkel KGaA)** bekannt.

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohole sind epoxyverschlossene polyalkoxylierte Alkohole der Formel I, in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 4 bis etwa 18, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 12, Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder Decylrest bzw. deren Mischungen, oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Wasserstoffatom,  $R^3$  eine Gruppe  $[CH_2CH(R^4)O]_rH$ , in der  $R^4$  für einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 2 bis etwa 26, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 18, insbesondere etwa 6 bis etwa 14, Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste und  $r$  für eine Zahl von 1 bis etwa 3, vorzugsweise 1 bis etwa 2, insbesondere 1, steht,  $p$  eine Zahl von 1 bis etwa 5, vorzugsweise 1 bis etwa 2, insbesondere 1, und  $q$  eine Zahl von 1 bis etwa 30, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 26, insbesondere etwa 10 bis



etwa 24, repräsentiert, beispielsweise mit  $R^1 = C_{8/10}$ -Alkylrest,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = [CH_2CH(R^4)O]_rH$  mit  $R^4 = C_8$ -Alkylrest und  $r = 1$ ,  $u = 1$  und  $v = 22$ .

Solche epoxyverschlossene polyalkoxylierten Alkohole und Methoden zur ihrer Herstellung sind beispielsweise aus **WO 94/22800 A1** und **WO 96/12001 A1** bekannt.

5 Erfindungsgemäße endgruppenverschlossene Alkohole sind beispielsweise unter den Handelsnamen *Dehypon*<sup>®</sup> von der Fa. *Henkel KGaA* oder unter dem Handelsnamen *Poly Tergent*<sup>®</sup> von der Fa. *Olin Corporation* erhältlich, beispielsweise *Dehypon*<sup>®</sup> LT 104, *Dehypon*<sup>®</sup> LS 104, *Dehypon*<sup>®</sup> LT 54, *Dehypon*<sup>®</sup> LS 531 oder *Dehypon*<sup>®</sup> O 54 bzw. *Poly Tergent*<sup>®</sup> SLF 18 B 48, *Poly Tergent*<sup>®</sup> SLF 18 B 45 oder *Poly Tergent*<sup>®</sup> SL 62.

10 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel *im wesentlichen CFK-frei*, d.h. basiert die nicht wäßrige flüssige Phase II nicht auf CFK. Hierbei enthalten die erfindungsgemäßen Mittel aufgrund der negativen Umwelteinflüsse dieser Verbindungen vorzugsweise überhaupt keine CFK, wobei geringe Mengen, bezogen auf das gesamte Mittel, von bis zu etwa 5 Gew.-% noch tolerierbar sind.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 35 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der  
20 jeweils anderen Phase als Dispergens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispergens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

25 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten vorzugsweise 5 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 95 bis 5 Vol.-% Phase II.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel 35 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 65 Vol.-% Phase II, insbesondere 55 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 45 Vol.-% Phase II, äußerst bevorzugt 70 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 30 Vol.-% Phase II. Weiterhin stellt die kontinuierliche Phase I vorzugsweise die untere Phase und die kontinuierliche Phase II die obere Phase dar.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform basiert die nichtwassermischbare Phase II auf aliphatischen Benzin-Kohlenwasserstoffen und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen. Die Benzin-Kohlenwasserstoffe weisen vorzugsweise einen Siedepunktbereich von 130 bis 260 °C, insbesondere von 140 bis 240 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 220 °C, auf, wie etwa die C<sub>9-13</sub>-Isoparaffine mit einem Siedepunktbereich von 184 bis 217 °C, erhältlich beispielsweise als *Shellso<sup>®</sup> T* von der Fa. *Deutsche Shell Chemie AG* (Eschborn). Geeignete Terpen-Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Citrusöle wie das aus den Schalen von Orangen gewonnene Orangenöl, die darin enthaltenen Orangerterpene, insbesondere Limonen, oder Pine Oil, das aus Wurzeln und Stubben extrahierte Kiefernöl. Phase II kann auch ausschließlich aus aliphatischen Benzin-Kohlenwasserstoffen und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen bestehen. Hierbei enthält Phase II Benzin-Kohlenwasserstoffe vorzugsweise in Mengen von mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere 95 bis 99,9 Gew.-%, äußerst bevorzugt 97 bis 99 Gew.-%.

Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside. Vorzugsweise enthalten die Mittel anionische und nichtionische Tenside, wobei die anionischen Tenside insbesondere in Phase I enthalten sind. Die Menge an anionischem Tensid liegt, bezogen auf die Phase I, üblicherweise nicht über 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%. Sofern die Mittel nichtionische Tenside enthalten, liegt deren Konzentration vorzugsweise in Phase I, bezogen auf Phase I, üblicherweise nicht über 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,3 Gew.-% sowie insbesondere zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%, und in Phase II, bezogen auf Phase II, üblicherweise nicht über 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,5 Gew.-% sowie insbesondere zwi-

schen 0,001 und 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, äußerst bevorzugt zwischen 0,01 und 0,05 Gew.-%.

Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkansulfonate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylsulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglykoethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Ether-  
5 teil sowie Sulfobernsteinsäureester mit 8 bis 18 C-Atomen in den Alkoholresten.

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Aminsalzen enthalten sein.

10 Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Fettalkylsulfate mit 12 bis 14 C-Atomen wie auch Natriumlaurylethersulfat mit 2 EO erwiesen.

Als nichtionische Tenside sind vor allem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholpolyglykoether, d.h. ethoxylierte  
15 Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxideinheiten (EO), C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäurepolyglykolester mit 2 bis 15 EO, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit  
20 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten.

Bevorzugt werden als nichtionische Tenside in der wäßrigen Phase neben den Additionsprodukten aus Ethylenoxid und Fettalkoholen mit insbesondere 4 bis 8 Ethylenoxideinheiten die Alkylpolyglycoside, und von diesen wiederum die Vertreter mit 8 bis 10 C-  
25 Atomen im Alkylteil und bis zu 2 Glucoseeinheiten. In der nichtwäßrigen Phase II werden als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglykoether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise Oleyl-Cetyl-Alkohol+5-EO-ether, und/oder Fettsäurepolyglykolester (FSE) mit insbesondere 2 bis 10 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, besonders bevorzugt. Weiter ist bei den Niotensiden, insbesondere den Alkoholpolyglykoethern und  
30 Carbonsäurepolyglykolestern, für Phase II der Ethoxylierungsgrad auf die C-Kettenlänge

in der Art abgestimmt, daß kürzere C-Ketten mit niedrigeren Ethoxylierungsgraden bzw. längere C-Ketten mit höheren Ethoxylierungsgraden kombiniert werden.

Besonders bevorzugt sind Mittel, welche anionisches und nichtionisches Tensid enthalten. Dabei sind insbesondere Kombinationen aus Aniontensid in Phase I und nichtionischem Tensid in Phase II vorteilhaft, beispielsweise Kombinationen von Fettalkylsulfaten und/

oder Fettalkoholpolyglykoethersulfaten in Phase I mit Fettalkoholpolyglykoethern und/oder FSE in Phase II.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wasserlösliche organische Lösungsmittel in Form niederer Alkohole und/oder Etheralkohole, vorzugsweise aber Gemische aus Alkoholen und Etheralkoholen enthalten. Die Menge an organischem Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase I.

Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. Werden Alkohol und Etheralkohol nebeneinander eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 4 : 1. Besonders wird im Rahmen der Erfindung Ethanol bevorzugt.

Die Mittel sind durch vorzugsweise bis zu dreimaliges, insbesondere bis zu zweimaliges, besonders bevorzugt einmaliges, Schütteln in die erfindungsgemäß temporäre Emulsion überführbar, wobei die durch Schütteln generierte temporäre Emulsion über einen zur bequemen Anwendung des Mittels ausreichenden Zeitraum von etwa 0,5 bis 10 min, bevorzugt 1 bis 5 min, insbesondere 1,5 bis 4 min, beständig ist, d.h. einerseits nicht unmittelbar nach dem Ende des Schüttelns wieder zusammenbricht und andererseits nicht längerfristig bestehen bleibt. Hierbei ist unter *beständig* zu verstehen, daß nach der jeweiligen Zeit noch mindestens 90 Vol.-% des Mittels als die durch Schütteln generierte temporäre Emulsion vorliegen. Neben der Auswahl und Dosierung der Basis- und Wirk-

komponenten besteht ein Regulativ zur Einstellung letzterer Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel in der Steuerung der Viskosität der einzelnen Phasen.

Die wäßrige Phase I weist vorzugsweise eine Viskosität nach *Brookfield* (Modell DV-II+, Spindel 31, Drehfrequenz  $20 \text{ min}^{-1}$ ,  $20^\circ \text{C}$ ) von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, auf. Zu diesem Zweck kann das Mittel bzw. die enthaltenen Phasen Viskositätsregulatoren enthalten. Die Menge an Viskositätsregulator in Phase I, bezogen auf Phase I, beträgt üblicherweise bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%. Geeignete Viskositätsregulatoren sind unter anderem synthetische Polymere wie die Homo- und/oder Copolymere der Acrylsäure bzw. ihrer Derivate, beispielsweise die unter dem Handelsnamen *Carbopol*<sup>®</sup> erhältlichen Produkte der Firma *Goodrich*, insbesondere das vernetzte Acrylsäurecopolymer *Carbopol*<sup>®</sup> ETD 2623. In der internationalen Anmeldung **WO 97/38076** ist eine Reihe weiterer von der Acrylsäure abgeleiteter Polymere aufgeführt, die ebenfalls geeignete Viskositätsregulatoren darstellen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel in Phase I flüchtiges Alkali enthalten. Als solches werden Ammoniak und/oder Alkanolamine, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können, verwendet. Als Alkanolamine werden die Ethanolamine bevorzugt und von diesen wiederum das Monoethanolamin. Der Gehalt an Ammoniak und/oder Alkanolamin beträgt, bezogen auf Phase I, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Neben dem flüchtigen Alkali können die erfindungsgemäßen Mittel in Phase I zusätzlich Carbonsäure enthalten, wobei das Äquivalentverhältnis von Amin und/oder Ammoniak zu Carbonsäure vorzugsweise zwischen 1 : 0,9 und 1 : 0,1 liegt. Geeignet sind Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Je nach Äquivalentgewicht von Amin und Carbonsäure liegt der Gehalt an Carbonsäure, bezogen auf Phase I, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2,7 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,9 Gew.-%. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure, von denen vorzugsweise Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäure eingesetzt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels, der erfindungsgemäßen Verwendung und der erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein end-

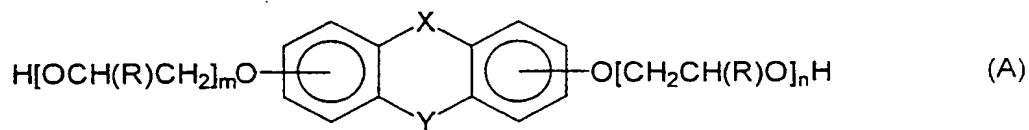
gruppenverschlossener polyalkoxylierter Alkohol zusammen mit mindestens einem weiteren Additiv eingesetzt, das ebenfalls eine Verringerung des Regen- und/oder Beschlageffekts bewirkt. Hierbei kann es sich um ein oder mehrere wasserlösliche Additive handeln und/oder um eine oder mehrere Additive, die in einem erfindungsgemäßen Mittel im wesentlichen in der nicht wäßrigen Phase II gelöst sind.

Weitere Additive im Sinne dieser besonderen Ausführungsform, die in einem erfindungsgemäßen Mittel im wesentlichen in der wäßrigen Phase I gelöst sind, sind insbesondere (i) die substantiven Polymere mit hydrophilen Gruppen der **WO 96/04358 A1** (*Procter & Gamble*), insbesondere Polycarboxylate wie Poly(vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), aber auch Poly(styrolsulfonat), kationische Zucker- und Stärkederivate sowie aus Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaute Blockcopolymere, mit einer durchschnittlichen Molmasse von 10.000 bis 3.000.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 2.500.000 g/mol, insbesondere 300.000 bis 2.000.000 g/mol, äußerst bevorzugt 400.000 bis 1.500.000 g/mol, (ii) die Aminoxidpolymere, insbesondere Poly(4-vinylpyridin-N-oxide), der **WO 97/33963 A1** (*Procter & Gamble*) mit einer durchschnittlichen Molmasse von 2.000 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 5.000 bis 20.000 g/mol, insbesondere 8.000 bis 12.000 g/mol, (iii) endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohole der Formel  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_p[CH_2CH(R^2)O]_qR^3$ , in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, ggf. arylsubstituierten, acyclischen oder cyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 78 Kohlenstoffatomen und optional ein oder mehreren Hydroxygruppen und/oder Ethergruppen  $-O-$  oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste, p eine Zahl von 0 bis etwa 15 und q eine Zahl von 0 bis etwa 50 repräsentiert und die Summe von p und q mindestens 1 ist, insbesondere epoxyverschlossene polyalkoxylierte Alkohole vorgenannter Formel, in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 4 bis etwa 18, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 12, Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder Decylrest bzw. deren Mischungen, oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Wasserstoffatom,  $R^3$  eine Gruppe  $[CH_2CH(R^4)O]_nH$ , in der  $R^4$  für einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 2 bis etwa 26, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 18, insbesondere etwa 6 bis etwa 14,

Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste und r für eine Zahl von 1 bis etwa 3, vorzugsweise 1 bis etwa 2, insbesondere 1, steht, p eine Zahl von 1 bis etwa 5, vorzugsweise 1 bis etwa 2, insbesondere 1, und q eine Zahl von 1 bis etwa 30, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 26, insbesondere etwa 10 bis etwa 24, repräsentiert, beispielsweise mit  $R^1 = C_{8/10}$ -Alkylrest,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = [CH_2CH(R^4)O]_pH$  mit  $R^4 = C_8$ -Alkylrest und  $r = 1$ ,  $u = 1$  und  $v = 22$ , (iv) Ligninsulfonate, beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallligninsulfonate sowie die Ammoniumligninsulfonate oder deren Mischungen, vorzugsweise Natrium-, Magnesium-, Calcium- oder Ammoniumligninsulfonate sowie deren Mischungen, insbesondere die Natriumligninsulfonate, und/oder Ligninsulfonsäure, die ggf. *in situ* mit einer entsprechenden Base neutralisiert wird (geeignete Ligninsulfonate sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Zewa® von der Fa. Ligninchemie, z.B. die Natriumligninsulfonate Zewa® EF, Zewa® S, Zewa® S 2, Zewa® SL und Zewa® SL 2 sowie das Ammoniumligninsulfonat Zewa® DIS TR, unter dem Handelsnamen Totanin® von der Fa. Nike Baeck Industries GmbH, z.B. das Ammoniumligninsulfonat Totanin® AM 5025-T2 und das Calciumligninsulfonat Totanin® CA 2032, sowie unter den Handelsnamen Borresperse® (etwa 25 % der Moleküle haben eine Molmasse über 20.000 g/mol), Borrewell®, Borrebond®, Ultrazine®, Ufoxane® (Ultrazine®, Ufoxane®: etwa 40 % der Moleküle haben eine Molmasse über 20.000 g/mol), Marasperse®, Maracell® und Maratan® von der Fa. LignoTech USA, Inc. der Borregaard Gruppe, z.B. die Calciumligninsulfonate Borresperse® CA, Borrebond® und Ultrazine® CA, die Natriumligninsulfonate Borresperse® NA, Borresperse® 3A, Ultrazine® NA, Ultrazine® NAS, Ufoxane® 2, Ufoxane® 3A und Ufoxane® RG, das Ammoniumligninsulfonat Borresperse® NH sowie die Chrom-, Ferrochrom- und Eisenligninsulfonate Borresperse® C, FC und FE, erhältlich), (v) hochmolekulare bis niedermolekulare, bevorzugt niedermolekulare, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate bzw. deren Salze, beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, bevorzugt die Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze, sowie die Ammoniumsalze oder deren Mischungen, insbesondere die Natriumsalze (geeignete Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Lomar® von der Fa. Henkel Corp., z.B. die niedermolekularen Natriumsalze Lomar® LS, Lomar® PW, Lomar® PWFA 40 und Lomar® PL 4, die hochmolekularen Natriumsalze Lomar® D und Lomar® D SOL, das Kaliumsalz Lomar® HP sowie das Ammoniumsalz Lomar® PWA, sowie unter dem Handelsnamen Tamol® von der Fa. BASF AG, z.B. die Niederkondensate Tamol® NN 2901, Tamol® NN 7718, Tamol® NN 8906, Tamol® NN 9104, Tamol® NN 9401 (sämtlich Natrium-

salze) und *Tamol*<sup>®</sup> NNA 4109 (Ammoniumsalz) mit einer Molmasse im Bereich von etwa 6.500 g/mol, die Mittelkondensate *Tamol*<sup>®</sup> NMC 4001 und *Tamol*<sup>®</sup> NN 9401 (beides Calciumsalze) mit einer Molmasse im Bereich von etwa 20.000 g/mol sowie die Hochkondensate *Tamol*<sup>®</sup> NH 3091, *Tamol*<sup>®</sup> NH 7519, *Tamol*<sup>®</sup> NH 9103 (sämtlich Natriumsalze) und *Tamol*<sup>®</sup> NHC 3001 (Calciumsalz) mit einer Molmasse im Bereich von etwa 35.000 g/mol, erhältlich), (vi) Gummi arabicum, (vii) Polyvinylpyrrolidone und (viii) Polyethylenglykole, wobei die Polywachse, feste Polyethylenglykole mit einer Molmasse von ca. 500 bis über 10.000 g/mol, z.B. 4.000 g/mol, und wachsartiger Konsistenz, gegenüber den flüssigen Polyethylenglykolen mit einer Molmasse von beispielsweise 200 g/mol bevorzugt sind.

Weitere Additive im Sinne dieser besonderen Ausführungsform, die in einem erfindungsgemäßen Mittel im wesentlichen in der nicht wäßrigen Phase II gelöst sind, sind insbesondere alkoxylierte Dihydroxyaromaten der Formel A,

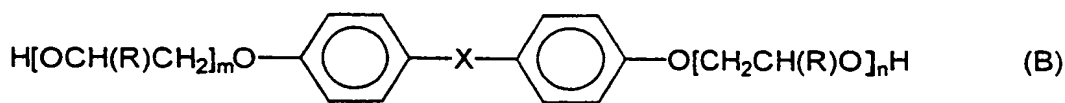


in der X eine Einfachbindung, eine C<sub>1-5</sub>-Alkylengruppe, eine Carbonylgruppe oder eine Gruppe C-R<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe steht, Y eine Einfachbindung, eine C<sub>1-5</sub>-Alkylengruppe, eine Carbonylgruppe, eine Gruppe C-R<sup>2</sup>, wobei R<sup>2</sup> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe steht, oder zwei Wasserstoffatome, wobei die Gruppe "-Y-" dann "-H H-" entspricht, R ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe oder deren Mischungen, m eine Zahl von 0 bis etwa 20 und n eine Zahl von 0 bis etwa 20 repräsentiert und die Summe m + n > 0 ist. Hierbei orientiert sich die Menge eines jeden alkoxylierten Dihydroxyaromaten an dessen Löslichkeit in der nicht wäßrigen Phase II, wobei vorzugsweise nicht mehr alkoxylierter Dihydroxyaromat eingesetzt wird, als in der nicht wäßrigen Basis der Phase II homogen löslich ist. Besonders bevorzugte alkoxylierte Dihydroxyaromaten haben eine hohe Löslichkeit in aliphatischen Benzin-Kohlenwasserstoffen, die, wie weiter unten beschrieben wird, eine bevorzugte Basis der nicht wäßrigen Phase II darstellen. Geeignete aromatische Grundkörper der alkoxylierten

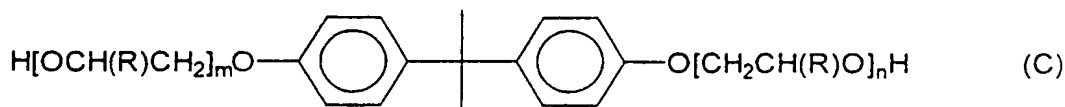
Dihydroxyaromaten, d.h. Formel A ohne die Gruppen H[OCH(R)CH<sub>2</sub>]<sub>m</sub>O- und -O[CH<sub>2</sub>CH(R)]<sub>n</sub>H, sind beispielsweise Biphenyl, Diphenylmethan, 1,1-Diphenylethan, 1,2-Diphenylethan, 1,2-Diphenylpropan, 1,3-Diphenylpropan, 2,2-Diphenylpropan, 1,2-



Diphenylbutan, 1,4-Diphenylbutan, 2,2-Diphenylbutan, 1,5-Diphenylpentan, 3,3-Diphenylpentan, Fluoren, Fluorenon, Anthracen und Anthrachinon. Bekannte Dihydroxyaromaten, deren Alkoxylate erfindungsgemäße Verbindungen der Formel A darstellen, sind beispielsweise das *o,o'*-Biphenol sowie die Bisphenole *Bisphenol A* (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan), *Bisphenol B* (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan) und *Bisphenol F* (2,2'-Methylen-diphenol). Die Alkoxylierung der Dihydroxyaromaten zu den erfindungsgemäßen alkoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel A ist nach bekannten Alkoxylierungsmethoden möglich und erfolgt üblicherweise basisch oder sauer katalysiert bei erhöhten Temperaturen und unter erhöhtem Druck, wobei je nach den gewählten Bedingungen eine normale oder eine eingeeengte Homologenverteilung erhalten wird. Die Summe  $m + n$  stellt den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad der erfindungsgemäßen alkoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel A dar und nimmt Werte im Bereich der reellen Zahlen von oberhalb 0 bis etwa 40 an, wobei  $m$  und  $n$  auf molekularer Ebene für entsprechende ganze Zahlen von 0 bis etwa 20 gemäß der jeweiligen Homologenverteilung stehen. Die entsprechenden mittleren Alkoxylierungsgrade  $m$  und  $n$  sind dabei in der Regel gleich, während  $m$  und  $n$  auf molekularer Ebene ebenso gleich wie verschieden sein können. So entspricht beispielsweise ein mittlerer Gesamtalkoxylierungsgrad von 13 mittleren Alkoxylierungsgraden  $m$  und  $n$  von jeweils 6,5, wobei in einem bedeutenden Teil der Moleküle  $m = n = 6$ ,  $m = n = 7$  oder  $m = 6$  und  $n = 7$  sein können. Der mittlere Gesamtalkoxylierungsgrad beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30, insbesondere 0,5 bis 25, besonders bevorzugt 1 bis 20 und äußerst bevorzugt 1,5 bis 15. Erfindungsgemäß sind die ethoxylierten und/oder propoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel A ( $R = H$  und/oder  $CH_3$ ) bevorzugt. Hierbei kann es sich um Mischalkoxylate mit Ethylenoxy-(EO) und Propylenoxyeinheiten (PO), vorzugsweise um reine Ethoxylate oder insbesondere um reine Propoxylate handeln. Einsetzbar sind aber ebenso solche Dihydroxyaromaten der Formel A, in der  $R$  einen Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, <sup>sek</sup>Butyl-, <sup>tert</sup>Butyl-, Pentyl- und/oder Hexylrest darstellt. Bevorzugte alkoxylierte Dihydroxyaromaten der Formel A haben als Gruppe " $-Y-$ " zwei Wasserstoffatome " $-H-H-$ " und tragen die alkoxylierten Hydroxygruppen insbesondere in 4- und 4'-Position (bezüglich  $X$ ) gemäß Formel B,



wobei  $-X-$  vorzugsweise eine  $C_{1-5}$ -Alkylengruppe  $-C(R^3)(R^4)-$ , in der  $R^3$  und  $R^4$  H,  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$  oder  $CH_2CH_2CH_3$ , insbesondere eine 2,2-Propylen- oder 2,2-Butylengruppe, repräsentiert. Besonders bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte des Bisphenol A, das auch unter dem Namen *Dian* bekannt ist, der Formel C,



5

wobei vorzugsweise R ein Wasserstoffatom und/oder eine Methylgruppe sowie m und n jeweils eine Zahl von 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10 repräsentiert, beispielsweise R = H und  $m + n = 2, 4, 6, 5$  oder  $8, 5$  oder R =  $CH_3$  und  $m + n = 2, 4$  oder 13, wobei besonders bevorzugt R =  $CH_3$  und  $m + n = 13$  ist. Alkoxylierte Bisphenole A der Formel C werden  
 10 beispielsweise unter dem Handelsnamen *Dianol*<sup>®</sup> von der Fa. Akzo Nobel vertrieben, z.B. *Dianol*<sup>®</sup> 22, *Dianol*<sup>®</sup> 220, *Dianol*<sup>®</sup> 22 D, *Dianol*<sup>®</sup> 240 1, *Dianol*<sup>®</sup> 264, *Dianol*<sup>®</sup> 285, *Dianol*<sup>®</sup> 33, *Dianol*<sup>®</sup> 320, *Dianol*<sup>®</sup> 340 und *Dianol*<sup>®</sup> 33. und *Dianol*<sup>®</sup> 3130.

15

In einer bevorzugten Variante dieser besonderen Ausführungsform werden mindestens ein endgruppenverschlossener polyalkoxylierter Alkohol der Formel I zusammen mit mindestens einem alkoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel A eingesetzt. In einer ebenfalls bevorzugten Variante dieser besonderen Ausführungsform werden mindestens ein endgruppenverschlossener polyalkoxylierter Alkohol der Formel I zusammen mit mindestens einem der vorgenannten wasserlöslichen Additive (i) bis (vii) eingesetzt. In noch einer bevorzugten Variante dieser besonderen Ausführungsform werden minde-  
 20 stens ein endgruppenverschlossener polyalkoxylierter Alkohol der Formel I zusammen mit mindestens einem alkoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel A und mindestens einem der vorgenannten wasserlöslichen Additive (i) bis (vii) eingesetzt.

25

Der Gehalt an mindestens einem dieser weiteren Additive in einem erfindungsgemäßen Mittel beträgt 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-%.

30

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Dazu zählen insbesondere Farbstoffe, Parfümöle, pH-Regulatoren (z.B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkalitionen, Enzyme, Bleichsysteme

me und Antistatikstoffe. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 2 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%.

Der pH-Wert der wäßrigen Phase I kann dabei über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10,5, insbesondere 7 bis 10.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel

70 bis 95 Vol.-% wäßriger Phase I, enthaltend

0,01 bis 10 Gew.-% anionisches Tensid,

0 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid,

0,1 bis 1,5 Gew.-% mindestens eines endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohols der Formel I,

0 bis 1,5 Gew.-% weiteres wasserlösliches Additiv (i) bis (vii) zur Verringerung des Regen- und/oder Beschlageffekts,

0 bis 10 Gew.-% wasserlösliches organisches Lösungsmittel,

0 bis 0,5 Gew.-% Viskositätsregulator,

0 bis 3 Gew.-% flüchtiges Alkali,

0 bis 0,2 Gew.-% Parfüm und  
ad 100 Gew.-% Wasser, und

5 bis 30 Vol.-% nichtwäßriger Phase II, enthaltend

0 bis 100 Gew.-% aliphatische Benzin-Kohlenwasserstoffe,

0 bis 100 Gew.-% Terpen-Kohlenwasserstoffe,

0 bis 5 Gew.-% mindestens eines alkoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel A,

0 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und

0 bis 1 Gew.-% Parfüm,

wobei die Angaben in Gew.-% auf die jeweilige Phase bezogen sind, die Summe der Benzin- und Terpen-Kohlenwasserstoffe Phase II ad 100 Gew.-% komplettiert und die Phasen zusätzlich geringe Mengen an Farbstoff enthalten können.

Das erfindungsgemäße Mittel ist sprühbar und kann daher in einem Sprühspender eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Erzeugnis, enthaltend ein erfindungsgemäßes Mittel und einen Sprühspender.

5 Bevorzugt ist der Sprühspender ein manuell aktivierter Sprühspender, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Aerosolsprühspender, selbst Druck aufbauende Sprühspender, Pumpsprühspender und Triggersprühspender, insbesondere Pumpsprühspender und Triggersprühspender mit einem Behälter aus transparentem Polyethylen oder Polyethylenterephthalat. Sprühspender werden ausführlicher in der  
10 WO 96/04940 (*Procter & Gamble*) und den darin zu Sprühspendern zitierten US-Patenten, auf die in dieser Hinsicht sämtlich Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel geschieht in der Weise, daß man das durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführte Mittel in Mengen von beispielsweise etwa 1,5 bis 10 g pro m<sup>2</sup>, vorzugsweise 3 bis 7 g pro m<sup>2</sup>, auf die zu reinigende Fläche  
15 aufträgt und unmittelbar im Anschluß daran diese Flächen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand wischt und sie dadurch reinigt. Der Auftrag der Mittel geschieht vorzugsweise mit Hilfe geeigneter Sprühgeräte, insbesondere eines Sprühspenders bzw. eines erfindungsgemäßen Erzeugnisses, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu  
20 erreichen. Zum Wischen eignen sich in erster Linie Schwämme oder Tücher, die bei Behandlung größerer Flächen von Zeit zu Zeit mit Wasser ausgespült werden können.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden durch getrenntes Aufmischen der einzelnen Phasen unmittelbar aus ihren jeweiligen Rohstoffen, anschließendes Zusammenführen und Durchmischen der Phasen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der  
25 temporären Emulsion hergestellt. Sie lassen sich ebenfalls durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion herstellen. Insofern eine Komponente in einer anderen als der Phase, der die jeweilige Komponente zugeschrieben bzw. mit der sie in das Mittel eingebracht wurde, nicht völlig unlöslich ist, kann auch diese andere  
30 Phase im Rahmen der Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten durch Diffusion entsprechende Anteile der betreffenden Komponente enthalten.

### Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E3** und das Vergleichsmittel **V1** wurden durch einfaches Zusammenrühren der Komponenten gemäß Tabelle 1 hergestellt. **E1** bis **E3** enthielten erfindungsgemäß den endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I mit  $R^1 = C_{8/10}$ -Alkylrest,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = [CH_2CH(R^4)O]_rH$  mit  $R^4 = C_8$ -Alkylrest und  $r = 1$ ,  $u = 1$  und  $v = 22$  in unterschiedlichen Mengen, während **V1** kein Additiv aufwies. Als aliphatischer Benzin-Kohlenwasserstoff dienten  $C_{9-13}$ -Isoparaffine. Sämtliche Mittel hatten einen pH-Wert von 10 und enthielten unten eine klare und transparente wäßrige Phase I und oben eine cremig weißliche nicht wäßrige Phase II in einem Volumenverhältnis Phase I zu Phase II von 80 zu 20 und durch eine scharfe Grenzfläche getrennt. Die wäßrige Phase I war durch das Polymer leicht angedickt, so daß die durch Schütteln generierten temporären Emulsionen über einen zur bequemen Anwendung des Mittels ausreichenden Zeitraum von jeweils etwa 3 min beständig blieben und anschließend erneute Phasentrennung erfolgte.

Tabelle 1

| Zusammensetzung [Gew.-%]  | E1     | E2     | E3     | V1     |
|---|--------|--------|--------|--------|
| endgruppenverschlossener polyalkoxylierter Alkohol der Formel I | 0,1    | 0,2    | 0,4    | —      |
| Natrium- $C_{12-14}$ -Fettalkylsulfat                           | 0,25   | 0,25   | 0,25   | 0,25   |
| Ethanol   | 5      | 5      | 5      | 5      |
| vernetztes Acrylsäurecopolymer                                  | 0,02   | 0,02   | 0,02   | 0,02   |
| aliphatischer Benzin-Kohlenwasserstoff                          | 15     | 15     | 15     | 15     |
| wäßrige Ammoniaklösung, 25 Gew.-%ig                             | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    |
| Wasser  | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 |

#### **Prüfung von Antibeschlag- und Antiregeneffekt**

Zunächst wurden auf einem Spiegel der Größe 30 cm × 60 cm je 2 ml des jeweiligen Mittels mit einem gefalteten Vlies der Gesamtgröße 20 cm × 20 cm (*Chicopee, Duralace 60*) verteilt und praxisgerecht auspoliert. Nach 30 min erfolgte jeweils eine zweite

identische Behandlung. Weitere 30 min später wurden jeweils der Antitbeschlag- und Antiregeneffekt wie folgt geprüft.

**Antibeschlageffekt.** Der behandelte Spiegel wurde für 5 sec über eine Schale (28 cm × 50 cm × 4 cm) mit 1,5 l kochendem Wasser gehalten und unmittelbar danach bewertet, ob und ggf. wie stark der Spiegel beschlagen war.

**Antiregeneffekt.** Mittels einer Pumpsprühflasche wurden innerhalb von etwa 4 sec ca. 10 g Testregen, hergestellt aus Leitungswasser und 8 g/l wfk-Teppichpigmentschmutz (55 Gew.-% Kaolin, 43 Gew.-% Quarz, 1,5 Gew.-% Flammruß 101, 0,5 Gew.-% Eisenoxid schwarz; wfk-Code wfk-09 W) der wfk-Testgewebe GmbH (<http://www.wfk.de>), gleichmäßig auf die vorbehandelte Spiegelfläche aufgesprüht. Bewertet wurde unmittelbar im Anschluß daran Benetzung sowie Tropfenbildung und nach dem Trocknen Schmutzverteilung sowie Fleckenbildung.

Tabelle 2

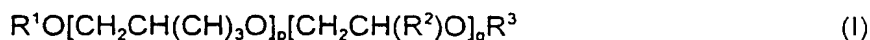
| Effekt  | Note | Beurteilung   |
|---|------|---|
| <b>Zusammensetzung</b>                                      |      |   |
| <b>Antibeschlageffekt</b>                                   |      |   |
| E1  | 3    | geringe Wirkung   |
| E2  | 2    | guter Schutz vor Beschlagen   |
| E3  | 2    | sehr guter Schutz vor Beschlagen  |
| V1  | 3    | geringe Wirkung   |
| <b>Antiregeneffekt</b> Gesamteindruck der nassen Scheibe    |      |   |
| E1  | 2,4  | gute Benetzung, wenige Tropfen  |
| E2  | 1,8  | sehr gute Benetzung, kaum Tropfen   |
| E3  | 1,6  | sehr gute Benetzung, keine Tropfen  |
| V0  | 4,0  | gute Benetzung, reißt schnell auf   |
| <b>Antiregeneffekt</b> Gesamteindruck der trockenen Scheibe |      |   |
| E1  | 2,8  | etwas bessere Schmutzverteilung als V1  |
| E2  | 1,8  | Schmutz gleichmäßig verteilt, kaum Flecken                                      |
| E3  | 1,6  | Schmutz gleichmäßig verteilt, keine Flecken                                     |
| V1  | 4,0  | teilweise Flecken und "Ablaufspuren",<br>Schmutz nur im oberen Teil gleichmäßig |

Die Bewertung erfolgte jeweils visuell durch ein Panel von fünf Personen, indem jede Person jeweils den vier Mitteln die Position 1 bis 4 in der Reihenfolge abnehmenden Effektes zuordnete. Der jeweilige Mittelwert ist zusammen mit einer Beurteilung in Tabelle 2 als Note angegeben. Je geringer die Note ist, desto besser war der jeweilige Effekt.

Die Mittel E1 bis E3 zeigen im Gegensatz zu V1 erfindungsgemäß sowohl einen Antiregeneffekt als auch einen Antibeschlageffekt.

### Patentansprüche

1. Flüssiges mehrphasiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine wäßrige Phase I sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens einen endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I,



in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

$R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

$R^3$  einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, ggf. arylsubstituierten, acyclischen oder cyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 78 Kohlenstoffatomen und optional ein oder mehreren Hydroxygruppen und/oder Ethergruppen  $-O-$  oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

p eine Zahl von 0 bis etwa 15 und

q eine Zahl von 0 bis etwa 50

repräsentiert und die Summe von p und q mindestens 1 ist, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens einen endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-%, enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohol ein epoxyverschlossener polyalkoxylierter Alkohol der Formel I ist, in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 4 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  eine Gruppe  $[CH_2CH(R^4)O]_nH$ , in der  $R^4$  für einen



linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 2 bis etwa 26 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste und r für eine Zahl von 1 bis etwa 3 steht, p eine Zahl von 1 bis etwa 5 und q eine Zahl von 1 bis etwa 30 repräsentiert.

- 5 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß**  
10 eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 35 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens enthalten.
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß**  
Phase I in Mengen von 0,1 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf  
das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.
- 15 7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß**  
neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
- 20 8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es  
35 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 65 Vol.-% Phase II, insbesondere 55 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 45 Vol.-% Phase II, äußerst bevorzugt 70 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 30 Vol.-% Phase II.
9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß**  
25 eine auf aliphatischen Benzin-Kohlenwasserstoffen, bevorzugt mit einem Siedebereich von 130 bis 260 °C, und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Orangenöl und/oder Pine Oil, basierende oder daraus bestehende Phase II enthält.
10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es  
30 in Phase II aliphatische Benzin-Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 140 bis 220 °C, bevorzugt von 150 bis 200 °C, in Mengen, bezogen auf Phase II,

von 60 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere 95 bis 99,9 Gew.-%, äußerst bevorzugt 97 bis 99 Gew.-%, enthält.

11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthält.
- 5 12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es anionisches Tensid aus der Gruppe  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylbenzolsulfonate,  $C_8$ - $C_{20}$ -Alkansulfonate,  $C_8$ - $C_{18}$ -Monoalkylsulfate,  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylpolyglykoethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten sowie  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylalkohol-Sulfobernsteinsäureester und deren Mischungen enthält.
- 10 13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Ethoxylate längerkettiger Alkohole, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen in Phase I und/oder II enthält.
14. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es anionisches und nichtionisches Tensid enthält.
- 15 15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Phase I anionisches, insbesondere  $C_{12-14}$ -Fettalkoholsulfate und/oder  $C_{12-14}$ -Fettalkoholpolyglykoethersulfate mit vorzugsweise 2 Ethylenoxideinheiten (EO), und in Phase II nichtionisches Tensid, insbesondere  $C_{16-18}$ -Fettalkoholpolyglykoether mit bevorzugt 2 bis 8 EO und/oder  $C_{14-18}$ -Fettsäurepolyglykolester mit vorzugsweise 2 bis 10 EO, enthält.  
20
16. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es wasserlösliche organische Lösungsmittel aus der Gruppe der niederen Alkohole mit 2 oder 3 C-Atomen, der Glykoether Ethylenglykolmonobutylether oder Propylenglykolmonobutylether und deren Mischungen enthält.
- 25 17. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Phase I, bezogen auf Phase I, 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, Lösungsmittel enthält.
18. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Phase I Viskositätsregulator, insbesondere Homo- und/oder Copolymer der

Acrylsäure bzw. deren Salze, in Mengen, bezogen auf Phase I, von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%, enthält.

19. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Phase I mit einer Viskosität von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, enthält.
20. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** in Phase I flüchtiges Alkali, insbesondere Ammoniak und/oder Alkanolamin mit bis zu 9 C-Atomen beträgt, in Mengen, bezogen auf Phase I, von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, enthält.
21. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** mindestens ein weiteres Additiv, das ebenfalls eine Verringerung des Regen- und/oder Beschlageffekts bewirkt, vorzugsweise mindestens einen mindestens alkoxylierten Dihydroxyaromaten, enthält.
22. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** 70 bis 95 Vol.-% wäßriger Phase I, enthaltend
  - 0,01 bis 10 Gew.-% anionisches Tensid,
  - 0 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid,
  - 0,1 bis 1,5 Gew.-% mindestens eines endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohols der Formel I,
  - 0 bis 1,5 Gew.-% weiteres wasserlösliches Additiv zur Verringerung des Regen- und/oder Beschlageffekts,
  - 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliches organisches Lösungsmittel,
  - 0 bis 0,5 Gew.-% Viskositätsregulator,
  - 0 bis 3 Gew.-% flüchtiges Alkali,
  - 0 bis 0,2 Gew.-% Parfüm und
  - ad 100 Gew.-% Wasser, und
  - 5 bis 30 Vol.-% nichtwäßriger Phase II, enthaltend
    - 0 bis 100 Gew.-% aliphatische Benzin-Kohlenwasserstoffe,
    - 0 bis 100 Gew.-% Terpen-Kohlenwasserstoffe,
    - 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines alkoxylierten Dihydroxyaromaten der Formel A,

0 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und

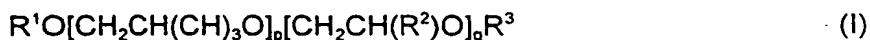
0 bis 1 Gew.-% Parfüm,

enthält, wobei die Angaben in Gew.-% auf die jeweilige Phase bezogen sind, die Summe der aliphatischen Benzin- und Terpen-Kohlenwasserstoffe Phase II ad 100 Gew.-% komplettiert und die Phasen zusätzlich geringe Mengen an Farbstoff enthalten können.

23. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, daß** es die anionischen Tenside in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-%, und die nichtionischen Tenside in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,05 Gew.-%, enthält.

24. Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, bei dem ein Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m<sup>2</sup> auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

25. Verfahren zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts auf einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberfläche mit einem mindestens einen endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I,



in der R<sup>1</sup> einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

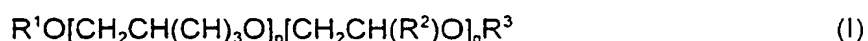
R<sup>3</sup> einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, ggf. arylsubstituierten, acyclischen oder cyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 78 Kohlenstoffatomen und optional ein oder mehreren Hydroxygruppen und/oder Ethergruppen -O- oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

p eine Zahl von 0 bis etwa 15 und

q eine Zahl von 0 bis etwa 50

repräsentiert und die Summe von p und q mindestens 1 ist, enthaltenden mehrphasigen flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelt wird.

26. Verwendung von mindestens einem endgruppenverschlossenen polyalkoxylierten Alkohol der Formel I,



in der  $R^1$  einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

$R^2$  ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

$R^3$  einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, ggf. arylsubstituierten, acyclischen oder cyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 78 Kohlenstoffatomen und optional ein oder mehreren Hydroxygruppen und/oder Ethergruppen  $-O-$  oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste,

p eine Zahl von 0 bis etwa 15 und

q eine Zahl von 0 bis etwa 50

repräsentiert und die Summe von p und q mindestens 1 ist, in einem mehrphasigen Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts.

27. Erzeugnis, enthaltend ein Mittel nach einem der vorstehenden Mittelansprüche und einen Sprühspender.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No

PCT/EP 99/09890

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D1/72 C11D3/20 C11D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.        |
|------------|---|------------------------------|
| P, X       | DE 198 11 386 A (HENKEL KGAA)<br>23 September 1999 (1999-09-23)<br><br>page 3, line 33 - line 51<br>page 4, line 45 - line 55<br>claims 1-15<br><br>--- | 1-14,<br>16-18,<br>20, 22-27 |
| X          | US 5 725 679 A (KITAZAWA KOZO ET AL)<br>10 March 1998 (1998-03-10)<br>column 1, line 5 - line 8<br>claims 1-4<br><br>---<br><br>-/--                    | 1, 4, 5,<br>25, 26           |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2000

Date of mailing of the international search report

04/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int .tional Application No

PCT/EP 99/09890

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| P, A     | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch, Week 199934<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A97, AN 1990-104337<br/> XP002135934<br/> &amp; JP 02 921791 B (SHINKO KAGAKU KOGYO KK),<br/> 19 July 1999 (1999-07-19)<br/> abstract</p> | 1                     |
| A        | <p>EP 0 723 005 A (KIWI BRANDS INC)<br/> 24 July 1996 (1996-07-24)<br/> claims 1-15</p>   | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09890

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19811386 A                             | 23-09-1999          | WO 9947635 A               | 23-09-1999          |
| US 5725679 A                              | 10-03-1998          | JP 2736365 B               | 02-04-1998          |
|   |                     | JP 8108153 A               | 30-04-1996          |
|   |                     | CN 1132239 A               | 02-10-1996          |
| JP 2921791 B                              | 26-02-1990          | JP 2055800 A               | 26-02-1990          |
| EP 0723005 A                              | 24-07-1996          | NONE                       |                     |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09890

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C11D17/00 C11D1/72 C11D3/20 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.           |
|------------|---|------------------------------|
| P, X       | DE 198 11 386 A (HENKEL KGAA)<br>23. September 1999 (1999-09-23)<br><br>Seite 3, Zeile 33 - Zeile 51<br>Seite 4, Zeile 45 - Zeile 55<br>Ansprüche 1-15<br>--- | 1-14,<br>16-18,<br>20, 22-27 |
| X          | US 5 725 679 A (KITAZAWA KOZO ET AL)<br>10. März 1998 (1998-03-10)<br>Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 8<br>Ansprüche 1-4<br>---<br>-/--                             | 1, 4, 5,<br>25, 26           |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09890

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>2</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| P, A                   | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch, Week 199934<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A97, AN 1990-104337<br/> XP002135934<br/> &amp; JP 02 921791 B (SHINKO KAGAKU KOGYO KK),<br/> 19. Juli 1999 (1999-07-19)<br/> Zusammenfassung</p> <p>---</p> | 1                  |
| A                      | <p>EP 0 723 005 A (KIWI BRANDS INC)<br/> 24. Juli 1996 (1996-07-24)<br/> Ansprüche 1-15</p> <p>-----</p>   | 1                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09890

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19811386 A                                      | 23-09-1999                    | WO 9947635 A                      | 23-09-1999                    |
| US 5725679 A                                       | 10-03-1998                    | JP 2736365 B                      | 02-04-1998                    |
|  |                               | JP 8108153 A                      | 30-04-1996                    |
|  |                               | CN 1132239 A                      | 02-10-1996                    |
| JP 2921791 B                                       | 26-02-1990                    | JP 2055800 A                      | 26-02-1990                    |
| EP 0723005 A                                       | 24-07-1996                    | KEINE                             |                               |

